

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
22 mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/043117 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 8/24

(72) Inventeurs; et

(21) Numéro de la demande internationale :

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ARROVO, Jean [FR/FR]; 4, rue Champ Rochas, F-38240 Meylan (FR). BLOCH, Didier [FR/FR]; 288, chemin des Viers, F-38330 Bivens (FR). LAURENT, Jean-Yves [FR/FR]; 3, allée du Parc, F-38640 Choin (FR). MARSACQ, Didier [FR/FR]; 12, rue Jean Prévost, F-38000 Grenoble (FR).

PCT/FR02/03924

(22) Date de dépôt international :
15 novembre 2002 (15.11.2002)

(74) Mandataire : GUERRE, Fabien; Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(25) Langue de dépôt :

français

(81) États désignés (national) : AB, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Langue de publication :

français

[Suite sur la page suivante]

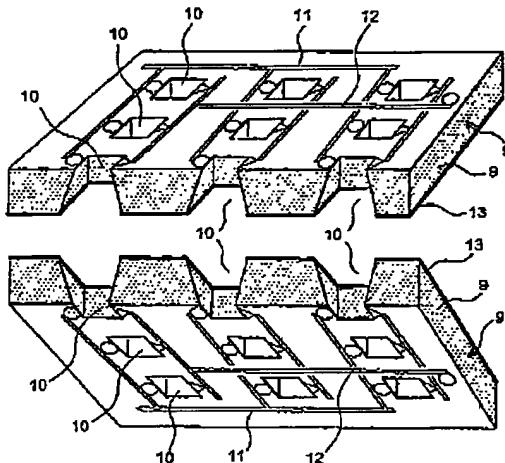
(30) Données relatives à la priorité :

01/14841 16 novembre 2001 (16.11.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COMMISSIONNAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(54) Title: METHOD FOR MAKING A FUEL CELL WITH LARGE ACTIVE SURFACE AND REDUCED VOLUME

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A SURFACE ACTIVE IMPORTANTE ET A VOLUME REDUIT



(57) Abstract: The invention concerns a method for making a fuel cell comprising a step which consists in producing a plurality of holes (10) in at least two supports (9), each hole is in the seat of an elementary battery cell, said holes having a particular geometry, such as a truncated shape or a truncated pyramidal shape. The various elementary cells are then electrically connected through electrical connection networks (11, 12) and supplied by a network of reagents, the assembly consisting of a support (9), cells and networks constituting the base module (9'). Finally, it consists in assembling at least two base modules (9'), the elementary cells of each base module being arranged opposite the elementary cells of the adjacent base module(s).

[Suite sur la page suivante]

WO 03/043117 A2

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/043117 A2

(84) *États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet éurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera publiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abriégé :** La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une pile à combustible comprenant une étape de réalisation d'une pluralité de trous (10) dans au moins deux supports (9), chaque trou est dans le siège d'une cellule élémentaire de pile, ledits trous ayant une géométrie particulière, telle qu'une forme tronconique ou une forme de pyramide tronquée. Les différentes cellules élémentaires sont, ensuite, connectées électriquement par des réseaux de connexions électriques (11,12) et alimentées par un réseau de distribution des réactifs. L'ensemble formé d'un support (9), des cellules et des réseaux constituent un module de base (9'). Enfin, on assemble, au moins deux modules de base (9'), les cellules élémentaires de chaque module de base étant placées en regard avec les cellules élémentaires d'un ou des modules de base adjacents

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

1

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PILE À COMBUSTIBLE À
SURFACE ACTIVE IMPORTANTE ET À VOLUME RÉDUIT
DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention a trait à un procédé de fabrication d'une pile à combustible à surface active importante et volume réduit.

10 L'invention concerne donc le domaine des piles à combustible, et plus particulièrement des piles à combustible ayant une membrane solide en polymère comme électrolyte, tels que les piles PEMFC (« Protons Exchange Membrane Fuel Cell ») et DMFC (« Direct Methanol Fuel Cell »).

15 Les piles à combustible du type à électrolyte polymère solide trouvent leurs applications, notamment, dans les transports terrestres, spatiaux, maritimes, et plus particulièrement dans les véhicules terrestres, qui font, à l'heure actuelle l'objet de nombreux programmes 20 de développement, afin de trouver des alternatives à l'utilisation de batteries dans les véhicules électriques.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

25 Généralement, les piles à combustible sont constituées d'un empilement de cellules élémentaires. Chacune de ces cellules comprend une anode et une cathode placées de part et d'autre d'un électrolyte. Au niveau de l'anode se produit l'oxydation du combustible, tel que l'hydrogène H₂, pour les piles à 30 hydrogène, produisant ainsi des protons et des

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

2

électrons. Les électrons rejoignent le circuit électrique extérieur, tandis que les protons se dirigent vers la cathode, au travers de l'électrolyte, qui se présente, généralement sous la forme d'une 5 membrane conductrice ionique. Au niveau de la cathode se produit l'oxydation du comburant, tel que l'oxygène de l'air, s'accompagnant, dans le cas des piles à hydrogène, de production d'eau résultant de la recombinaison des ions produits par la réduction et des 10 protons.

Les densités de puissance obtenues au niveau d'une cellule élémentaire sont très faibles et largement insuffisantes pour permettre le fonctionnement d'équipements électriques. Il est donc 15 indispensable d'assembler un nombre important de ces cellules élémentaires, afin d'accéder à une puissance significative. L'assemblage s'effectue, généralement par un empilement de cellules élémentaires, la séparation entre les cellules étant réalisée au moyen 20 de plaques étanches, dites plaques bipolaires.

Dans le domaine des piles à combustible, de nombreuses configurations ont déjà été proposées dans l'art antérieur.

Ainsi, les piles à combustible de moyenne 25 puissance, soit 10 à 50 kW par cellule, sont généralement élaborées par l'association « filtre-presse » de plaques bipolaires en graphite ou en acier inoxydable et d'assemblages électrode-membrane-électrode obtenus par pressage de deux électrodes en 30 tissu et d'une membrane conductrice protonique en NAFION®.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

3

Les piles à combustible de faible puissance, soit 0.5 à 50 W par cellule, dites micro-piles à combustible, nécessitent, pour leur élaboration le développement d'architectures et de procédés, 5 souvent dérivés des technologies de la microélectronique. La difficulté réside dans l'assemblage de la micro-électrode avec le film mince de matériau conducteur protonique. De plus, la micro-électrode doit présenter une conductivité électronique 10 élevée, une forte perméabilité au gaz notamment à l'hydrogène, dans le cas d'une architecture PEMFC, pour les piles à hydrogène/air, une forte perméabilité au gaz et au méthanol dans les cas d'une architecture DMFC pour les piles à méthanol/air, une aptitude à être mise 15 sous forme d'une couche mince sur une faible surface, une bonne résistance thermomécanique. La micro-électrode doit également posséder une surface adaptée au dépôt d'un catalyseur sous forme dispersée.

Dans la littérature, on distingue des 20 architectures à base de silicium poreux sur lequel sont déposés successivement un catalyseur puis une membrane Nafion® pour former l'assemblage électrode-membrane. Toutefois, les performances d'un tel dispositif sont limitées par la mauvaise cohésion des différentes 25 couches, créant ainsi une forte résistance d'interface, et par une très faible dispersion du catalyseur, ce dernier étant faiblement divisé, afin d'obtenir un dépôt fortement conducteur électronique.

Différents laboratoires ont développé des 30 technologies sur silicium non poreux. Une équipe du Lawrence Livermore National Laboratory a élaboré ainsi

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

4

une cellule de micro-pile à combustible en déposant, tout d'abord, une couche mince métallique de nickel faisant office de collecteur électronique sur un substrat silicium. Le catalyseur puis le conducteur protonique sont ensuite déposés sur le nickel. Le nickel est ensuite perforé par gravure chimique pour mettre en contact le catalyseur et le réducteur, à savoir l'hydrogène ou le méthanol suivant le système de pile à combustible envisagé. Cette technique présente un certain nombre d'inconvénients, liés en particulier aux propriétés du nickel. En effet, le nickel présente une sensibilité aux phénomènes de corrosion engendrés par le caractère fortement acide du conducteur protonique. Le catalyseur se disperse, de plus, faiblement au niveau de la couche de nickel perforé, qui présente une faible capacité à entraîner une dispersion homogène de l'agent réducteur sur le catalyseur. Enfin, cette technologie engendre une faible probabilité de présence de points triples.

Le demande de brevet WO 97/11503 [1] et le brevet américain US 5,759,712 [2] décrivent une architecture de pile à combustible basée sur l'emploi d'un micro-poreux imprégné d'un matériau conducteur protonique comme élément central d'un système de micro-pile à combustible. Les différents matériaux nécessaires à la formation d'une pile à combustible sont alors déposés de part et d'autre de ce substrat par des techniques classiques de dépôt sous vide. Cette invention a deux inconvénients principaux qui sont d'une part, la fragilité du substrat polymère surtout

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

5

lorsque celui-ci est traité par des techniques de dépôt sous vide agressives et d'autre part, les mauvaises performances électrochimiques liées notamment au manque de surface active et également, à la fragilité du dépôt 5 de catalyseur déposé directement sur les membranes échangeuses de protons.

L'ensemble de ces architectures exposées présente la particularité d'être toutes planaires et ne permet pas, de ce fait, d'obtenir une surface 10 d'électrode suffisamment élevée pour alimenter en énergie des dispositifs électroniques portables.

Dans cet objectif, plusieurs géométries non planaires sont proposées dans l'art antérieur.

Les brevets américains 6,080,501 [3], 15 6,007,932 [4] et 6,001,500 [5] décrivent une architecture cylindrique de pile à combustible miniature. Cette architecture est basée sur l'enroulement d'un assemblage électrode-membrane-électrode employé classiquement en géométrie planaire 20 autour d'un mandrin en mousse métallique. Toutefois, les performances d'un tel assemblage sont limitées principalement pour deux raisons :

- l'assemblage électrode-membrane-électrode, initialement planaire, n'est pas adapté à une géométrie cylindrique, ce qui occasionne une quasi 25 impossibilité à rétablir les contacts anode-anode, cathode-cathode et membrane-membrane après enroulement de l'assemblage électrode-membrane-électrode planaire ;

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

6

- les collecteurs de courant ne sont pas intimement en contact avec l'anode et la cathode, générant ainsi des résistances d'interface trop élevées.

Une autre équipe américaine a développé un 5 concept de pile à combustible miniature tubulaire similaire. Un assemblage électrode-membrane-électrode est enroulé pour former un cylindre. Celui-ci est ensuite intégré dans un dispositif métallique de « porte-cylindres » permettant d'assurer la collection 10 du courant électrique. Toutefois, ce type d'architecture n'est pas adapté aux appareils électroniques portables principalement à cause de l'encombrement généré, par l'utilisation du système de « porte-cylindres ».

15

Le brevet JP 63 138667 [6] présente un procédé de réalisation d'une structure non planaire de pile, ledit procédé consistant à déposer un film de pile sur la surface interne d'une partie des trous d'un 20 support grillagé. Il est décrit également la possibilité d'assembler plusieurs de ces supports.

Toutefois, ce dispositif, obtenu par le procédé décrit, présente les inconvénients suivants :

- du fait de la configuration des trous, 25 plus précisément du fait que les trous présentent une forme parallélépipédique de très faible hauteur, il est difficile de réaliser un dépôt de film de pile régulier sur la surface interne desdits trous ;

- en raison de la géométrie et de la 30 disposition des trous dans ce document, il est nécessaire de dédier une partie des trous du support

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

7

grillagé au transport des réactifs d'alimentation de la pile, ce qui engendre une perte de surface pour déposer les films de pile et par conséquent une perte puissance de ladite pile occasionnée par cette configuration.

5

Il existe donc un véritable besoin pour un procédé de fabrication de piles à combustible, qui permette d'obtenir des piles ayant un volume total le plus faible possible tout en conservant une surface active d'électrode élevée, et tout en permettant la réalisation d'un réseau de connexions électriques et de distribution des réactifs.

Il existe, en outre, un besoin, pour ce type de piles, pouvant développer des puissances électriques compatibles avec une utilisation desdites piles dans le domaine, notamment, des transports terrestres.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est donc de proposer un procédé de fabrication d'une pile à combustible, adaptée aux équipements quotidiens, qui réponde, entre autres, au besoin mentionné ci-dessus, et qui ne présente pas les inconvénients, les désavantages, défauts et limitations de l'art antérieur, et qui permette notamment de réaliser une pile ayant une surface active beaucoup plus élevée que sa surface d'occupation au sol. De plus, le but de la présente invention est de proposer un procédé de réalisation d'une pile à combustible, qui permette l'obtention d'une pile à puissance élevée tout en ménageant un espace important pour la réalisation d'un

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

8

réseau de connexion électrique et de connexion des réactifs de ladite pile.

Le but de la présente invention est enfin de fournir une pile à combustible présentant un volume réduit, tout en présentant une surface active importante.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de fabrication d'une pile à combustible, ladite pile comportant un ensemble de cellules élémentaires connectées électriquement entre elles, chaque cellule élémentaire comprenant au moins trois couches, c'est-à-dire une couche de membrane placée entre une première couche d'électrode et une seconde couche d'électrode, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- une étape de réalisation d'une pluralité de trous sur au moins deux supports, chaque trou débouchant, de part et d'autre de deux faces opposées de chaque support, par une première section d'orifice et une seconde section d'orifice et chaque trou présentant une surface latérale;
- une étape de réalisation de cellules élémentaires sur la surface latérale de chacun desdits trous;
- une étape de réalisation, sur l'une au moins desdites faces opposées de chaque support, d'un réseau de connexions électriques et d'un réseau de distribution de réactifs, lesdits réseaux reliant les cellules élémentaires entre elles, l'ensemble

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

9

formé d'un support, des cellules élémentaires et desdits réseaux constituant un module de base;

5 - une étape d'assemblage d'au moins deux modules de base, de sorte que les cellules élémentaires de chaque module de base soient placées en regard des cellules élémentaires du (des) module(s) de base adjacent(s),

10 ledit procédé étant caractérisé en ce que, lors de l'étape de réalisation de la pluralité de trous, chaque trou est réalisé de telle sorte qu'au moins l'une desdites première et/ou seconde section d'orifice présente une surface inférieure à la surface d'au moins une section dudit trou prise dans une plan parallèle auxdites faces opposées et en ce que, pour chaque trou, la première ou seconde section d'orifice présente une surface inférieure à la surface de l'autre section d'orifice.

15 On précise que, selon l'invention, la terminologie « module de base » se réfère à l'ensemble constitué d'un support, au sein duquel sont réalisées des cellules élémentaires de pile, lesdites cellules étant connectées électriquement entre elles par l'intermédiaire de réseaux de connexions électriques et 20 alimentées par des réseaux de distribution de réactifs, lesdits réseaux étant réalisées au niveau d'au moins une des faces du support, sur lesquelles sont pratiquées les trous.

25 On précise que, selon l'invention, la surface latérale désigne la surface des parois délimitant le trou.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

10

On précise que, selon l'invention, le réseau de distribution des réactifs désigne le réseau, qui va permettre l'alimentation des électrodes en oxydant ou réducteur.

5

On précise que, lorsqu'on se réfère à une section du trou prise dans un plan parallèle aux faces opposées du support, l'on se réfère à toutes sections hormis les sections d'orifice susmentionnées.

10

On précise que, par support, on entend, de préférence, un support de forme sensiblement parallélépipédique.

15

On précise que par surface active, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, la surface occupée par les électrodes, qui sont le siège des réactions électrochimiques de la pile.

Avantageusement, des trous conformes à la présente invention, peuvent être des trous de forme sensiblement tronconique, ou sensiblement en forme de pyramide tronquée.

20

Le fait de réaliser des trous présentant une telle géométrie a pour effet de présenter les avantages suivants :

25

- par rapport à des trous présentant des parois perpendiculaires au support comme cela est le cas dans la réalisation du document japonais susmentionné, le fait de faire des trous présentant un profil de trous à parois sensiblement inclinées par rapport à la verticale, contribue à faciliter le dépôt des couches nécessaires à la constitution des cellules élémentaires ;

30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

11

- par rapport à des trous présentant des parois perpendiculaires au support, le fait de réaliser des trous ayant une surface de section d'orifice inférieure par rapport à la surface de l'autre section 5 d'orifice permet d'obtenir un gain de place au niveau des faces où sont pratiqués lesdits trous, notamment au niveau de la face présentant les sections d'orifice de surfaces les plus faibles ; ce gain de place peut être dédié à la réalisation du réseau de connexion 10 électrique et du réseau de distribution des réactifs, voire à la réalisation de trous supplémentaires, pour augmenter ainsi la surface active de la pile ;

- par rapport à des trous présentant des parois perpendiculaires au support, la surface latérale 15 (ou surface interne du trou) peut être plus importante, entraînant ainsi une augmentation de la surface active, dans la mesure où la surface latérale sert de base à la réalisation des cellules élémentaires.

20 On précise, que lorsque l'on se réfère ci-dessus, à titre comparatif, à des trous présentant des parois perpendiculaires au support, ces trous à parois perpendiculaires présentent une section identique à la première section d'orifice ou seconde section d'orifice 25 mentionnée ci-dessus.

De plus, le caractère avantageux de cette invention réside dans le fait d'assembler deux ou plusieurs modules de base afin d'augmenter encore 30 davantage la surface active de la pile résultante.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

12

Ainsi, l'intérêt de la présente invention est de pouvoir, de cette manière, démultiplier la surface latérale des trous, en les disposant en vis-à-vis, par assemblage d'au moins deux modules de base.

5 Ainsi, grâce à ce procédé selon l'invention, l'on peut accéder à des piles à combustible à surface d'occupation au sol réduite, tout en présentant une surface active élevée, dans la mesure où les surfaces actives de la pile se trouvent au cœur 10 du matériau constitutif du support.

De plus, le fait de réaliser, selon l'invention, des systèmes issus de l'assemblage de plusieurs modules, en plus de la géométrie particulière de certains trous, présente l'avantage majeur de 15 faciliter l'élaboration des couches actives sur les parois desdits trous.

En effet, si l'on considère une architecture de pile avec un seul module, la pente des parois, par exemple, pour des trous à volume conique, 20 serait figée par la géométrie, notamment l'épaisseur de support, les surfaces de section d'orifice des trous. Dans un tel système, il faudrait développer des parois en forte pente pour gagner en surface active. En revanche, le système issu de l'assemblage de plusieurs 25 modules, tel qu'envisagé par le procédé selon l'invention, peut être constitué de modules dont la hauteur est plus faible (que si l'on utilise qu'un seul module) et par conséquent, les parois internes des trous peuvent avoir un profil moins raide. De ce fait, 30 il est plus aisé, à partir de ce système, de réaliser

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

13

le dépôt de couches, afin de constituer les cellules élémentaires.

Selon l'invention, les trous, réalisés dans chaque support, peuvent être réalisés par gravure, ou 5 encore par ablation laser.

Le support peut être constitué, selon l'invention, d'un matériau choisi dans un groupe constitué par le silicium, tel que le silicium poreux, le graphite, les céramiques, les polymères.

10 Par exemple, les céramiques peuvent être de l'oxyde de titane ou de l'alumine et les polymères du Téflon®, du Peek® ou des polysulfones.

15 De préférence, chaque trou pratiqué dans chaque support présente une première section d'orifice et une seconde section d'orifice de surfaces inférieures à la surface latérale dudit trou, ce qui présente l'avantage de dédier une large surface des faces du support à la réalisation des réseaux de connexions électriques et des réseaux de distribution 20 des réactifs.

La réalisation de cellules élémentaires, au niveau des trous pratiqués dans chaque support, selon l'invention s'effectue par dépôt successif sur la 25 surface latérale de chacun desdits trous d'au moins trois couches, pour constituer la première couche d'électrode, la couche de membrane et la seconde couche d'électrode.

30 Cette phase de réalisation peut comprendre, en outre, le dépôt de collecteurs de courant au niveau de chaque couche d'électrode

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

14

Selon l'invention, l'assemblage de deux modules de base, lorsque cet assemblage met en regard deux faces dénudées de réseaux (à savoir réseau de connexion électrique et réseau de distribution des réactifs, peut comprendre successivement les étapes suivantes :

- une étape de mise en place, sur au moins l'une desdites faces dénudées du ou desdits réseau(x), d'une couche de liaison; et
- 10 - une étape de solidarisation des modules de base, au niveau desdites faces.

Selon l'invention, l'assemblage d'au moins deux modules de bases, mettant en regard des faces, dont au moins l'une est pourvue d'un réseau de connexions électriques et/ou 15 d'un réseau de distribution des réactifs peut comprendre successivement les étapes suivantes :

- une étape de masquage de la ou les faces pourvues du ou desdits réseaux par une couche étanche et isolante;
- une étape de planarisation de la ou les faces pourvues du ou desdits réseaux;
- une étape de mise en place d'une couche de liaison sur l'une au moins des faces à assembler;
- 25 - une étape de solidarisation desdites faces à assembler desdits modules de base.

De préférence, la couche de liaison est de constitution identique à la couche de membrane.

Ceci présente notamment l'avantage de 30 pouvoir mettre en place, en une seule étape, les

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

15

membranes sur les parois des trous et la couche de liaison en surface.

Selon une variante de réalisation de l'invention, la couche de liaison peut être également 5 un adhésif autre que la couche de membrane choisi dans un groupe constitué par les époxydes, les polyimides, les silicones, les polymères acryliques.

Selon une autre variante de l'invention, la couche de liaison est en un matériau choisi parmi 10 l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium.

Une fois la couche de liaison mise en place, la solidarisation de deux modules de base peut se faire, selon l'invention, par serrage.

15 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la solidarisation de deux modules de base peut se faire par collage.

Enfin, la solidarisation peut se faire par adhésion moléculaire.

20

De préférence, l'étape de masquage, de planarisation, de collage et de mise en place de la couche de liaison sont effectuées de manière simultanée par mise en place d'une couche unique.

25 Selon un mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, la couche unique est une couche de constitution identique à la couche de membrane.

Selon une variante, la couche unique est 30 une couche de liaison en un matériau choisi parmi l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

16

Un autre but de la présente invention est de proposer une pile à combustible susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

5 L'invention va maintenant être décrite plus en détail en référence aux dessins annexés dans lesquels :

10 - La figure 1 représente une vue en coupe d'un trou de géométrie conforme à la présente invention, sur la surface latérale duquel a été réalisé par le procédé de l'invention, une cellule élémentaire de pile.

15 - La figure 2 représente une vue en perspective cavalière, mettant en évidence un assemblage de deux modules de base (l'édit assemblage de deux modules de base étant appelé selon la terminologie de l'invention 'niveau de cavités').

20 - La figure 3 représente une vue en coupe représentant un assemblage résultant de l'accolement de deux niveaux de cavités, l'édit assemblage étant obtenu par un procédé selon l'invention.

- La figure 4 représente différents modes d'assemblage de 4 modules de base.

25 EXPOSÉ DÉTAILLE DE L'INVENTION.

Le procédé de fabrication d'une pile à combustible, conformément à l'invention, comporte, successivement, une étape de réalisation d'une pluralité de trous au dans au moins deux supports, 30 suivi d'une étape de réalisation de cellules

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

17

élémentaires au niveau de chacun des trous, une étape de réalisation, sur au moins l'une des faces de chaque support, d'un réseau de connexions cathodiques, d'un réseau de connexions anodiques et d'un réseau de distribution des réactifs, à l'issue de laquelle l'ensemble obtenu est un module de base, une étape d'assemblage d'au moins deux modules de base, lesdits trous étant réalisés de telle sorte qu'au moins l'une desdites première et/ou seconde section d'orifice de 5 chaque trou présente une surface inférieure à la surface d'au moins une section dudit trou prise dans une plan parallèle auxdites faces opposées et en ce que, pour chaque trou, la première ou seconde section 10 d'orifice présente une surface inférieure à la surface desdites premières et/ou seconde sections d'orifice. 15

L'étape de réalisation de la pluralité de trous, au niveau de chaque support, peut s'effectuer selon tout procédé connu, par exemple, au moyen d'une 20 gravure, telle que la gravure à plasma ou la gravure humide. Une fois les trous réalisés, on met en place, sur la surface latérale de chacun de ces trous, des cellules élémentaires de pile, par exemple, par dépôt successif sur la surface latérale de chacun desdits 25 trous d'une première couche d'électrode, d'une couche de membrane et d'une seconde couche d'électrode, et éventuellement de collecteurs de courant au niveau de chacune des couches d'électrode. Selon l'invention, le dépôt des couches d'électrode peut être effectué par 30 tout procédé connu permettant d'accéder à des dépôts sous forme de couches minces. Ce dépôt peut

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

18

s'effectuer, par exemple, par dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition), dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition), induction centrifuge (« spin-coating ») ou 5 encore par trempage d'une couche à base, par exemple, de carbone platiné.

Selon l'invention, le dépôt de la couche de membrane peut s'effectuer, par exemple, par voie liquide. Le matériau constitutif de la membrane peut 10 être choisi, par exemple, dans un groupe constitué par les polyimides, les polyéthersulfones, les polystyrènes et leurs dérivés, les polyéthercétones et leurs dérivés, les polybenzoaxoles, les polybenzimidazoles et leurs dérivés, les polyarylènes tels que les 15 paraphénylènes et polyparaxylylènes.

Les cellules élémentaires ainsi constituées, sont destinées à être connectées électriquement, afin d'additionner les puissances électriques individuelles de chacune d'elles. De plus, 20 ces cellules doivent être alimentées par des réactifs. Pour ce faire, le procédé comporte une étape de réalisation d'un réseau de connexions électriques et d'un réseau de distribution des réactifs sur au moins l'une des faces du support.

25 Pour réaliser ces étapes de connexions électriques, les techniques de photo-lithographie, au moyen de résine photosensible ou de film sec photosensible peuvent être utilisées. Des techniques de gravure peuvent également être envisagées, notamment la 30 gravure par bombardement d'ions lourds.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

19

La réalisation du réseau de distribution des réactifs, peut s'effectuer par gravure de canaux sur l'une au moins des faces du support, ledits canaux assurant l'acheminement des réactifs et ledit 5 acheminement pouvant être optimisé par la mise en place d'une couche de diffusion.

La figure 1 représente un trou 1 à géométrie conforme à la présente invention, trou sur les parois duquel sont disposées des couches 10 constitutives d'une cellule élémentaire, lors d'une étape du procédé de l'invention.

Selon ce mode particulier, le trou 1 présente une forme pyramidale tronquée, plus précisément à base carrée et débouche de part et 15 d'autre des faces opposées 9a, 9b d'un support 9 par une première section d'orifice référencée 1a et une seconde section d'orifice 1b, la surface de la première section d'orifice étant, dans ce cas particulier, inférieure à toutes sections quelconques du trou prises 20 dans un plan parallèle aux faces opposées susmentionnées et ledit trou présentant une surface latérale 1c. Ce trou présente un profil intérieur en pente, ce qui contribue à faciliter l'étape de réalisation des cellules élémentaires, par rapport à un 25 trou dont les parois seraient perpendiculaires aux faces opposées dudit support.

Sur la surface latérale 1c de ce trou est disposée successivement :

- un collecteur de courant anodique 2, ledit 30 collecteur de courant étant relié en surface à un

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

20

réseau de connexions anodiques se présentant sous forme de pistes 3 ;

- une première couche d'électrode 4, remplissant, selon ce mode de réalisation, la fonction d'anode ;

5 - une couche de membrane 5 ;

- une seconde couche d'électrode 6, remplissant le rôle de cathode ;

- un collecteur de courant cathodique 7, relié en surface à un réseau de connexions cathodiques, se 10 présentant sous forme de pistes 8.

Selon la terminologie de l'invention, le support, muni de trous, au sein desquels sont réalisées des cellules élémentaires constitue un module de base, ledit module étant destiné à être assemblé à au moins 15 un autre module, de façon à former au moins un niveau de cavité.

On note que, la terminologie « niveau de cavités », utilisée dans la description de l'invention, se réfère à l'ensemble résultant de l'assemblage de 20 deux modules de base définis précédemment.

La figure 2 permet de comprendre, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la manière, dont sont assemblés deux modules de base, 25 référencés 9'. Ainsi, cette figure représente deux supports 9 sensiblement identiques et de forme parallélépipédique, munis de trois rangées de trous 10, de forme pyramidale tronquée à base carrée. Chaque trou 10 constitue une cellule élémentaire tel que décrite 30 précédemment dans la figure 1, les différentes cellules étant connectées électriquement en série par un réseau

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

21

de connexions électriques 11,12 (respectivement anodiques et cathodiques) se présentant sous la forme de pistes, de manière à additionner les surfaces actives de chaque cellule élémentaire. Il est bien entendu, que, selon une variante de l'invention, la connexion électrique entre les différentes cellules peut se faire en parallèle. Pour des raisons de commodité de représentation, le réseau de distribution des réactifs n'est pas représenté sur cette figure.

Préalablement à l'assemblage, selon ce mode particulier de réalisation de l'invention, les faces dénuées de réseaux de connexions électriques et de distribution des réactifs, de deux modules de base sont recouvertes d'une couche de liaison 13 imperméable aux réactifs. Cette couche de liaison peut être, par exemple, la couche de membrane, utilisée notamment pour ses propriétés d'étanchéité aux réactifs mais également une couche présentant des propriétés adhésives, ladite couche étant constituée, par exemple, d'un matériau choisi dans un groupe constitué par les époxydes, les polyimides, les silicones, les polymères acryliques. Notons que l'assemblage de deux modules de base doit s'effectuer de telle manière à ce que les trous d'un module de base soient ajustés en regard des trous du ou des modules de base adjacents, de façon à additionner la surface active d'un trou d'un module avec la surface active du trou du ou des modules adjacents. Pour accéder à ce résultat, les modules de base destinés à être assemblés, sont, par exemple, positionnés à l'aide d'une machine de positionnement double face avec, au

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

22

niveau de chaque module, un système de croix de positionnement.

Une fois le positionnement effectué, l'assemblage est finalisé par une étape de 5 solidarisation des deux modules de base, ladite étape pouvant s'effectuer selon différentes techniques.

Ainsi, on peut envisager la solidarisation par serrage, notamment lorsque la couche de liaison mise en place sur au moins l'une des faces dénuées de 10 réseaux du module ne présentent pas de propriétés adhésives suffisantes pour assurer la cohésion des deux modules de base.

La solidarisation peut également s'effectuer 15 par collage. Parmi les techniques de collage envisageables, on peut citer le collage par adhésion moléculaire, le collage par apport d'un adhésif ou par soudure de matériaux polymères de même nature après 20 traitement aux environs de la température de transition vitreuse. Par exemple, lorsque la couche de liaison est de constitution identique à la couche de membrane, ladite membrane étant en matériau polymère, la 25 solidarisation peut être obtenue par traitement thermique de la couche à une température supérieure ou égale à la température de transition vitreuse du polymère.

L'ensemble, résultant de cette étape de solidarisation de deux modules de base, constitue, 30 selon la terminologie de l'invention, un niveau de cavités.

WO 03/043117

PCT/ER02/03924

23

Afin d'obtenir des piles présentant un rapport entre surface active et surface d'occupation au sol de ladite pile encore plus important, on peut envisager, selon l'invention, d'assembler plus de deux 5 modules de base, par exemple, par assemblage d'au moins deux niveaux de cavité ou d'au moins un niveau de cavité avec au moins un module de base.

Pour ce faire, un tel assemblage comporte 10 avantageusement, le cas échéant, une étape de masquage des réseaux de connexions électriques et de distribution de réactifs des faces, destinées à être accolées, par une couche étanche et isolante, une étape 15 de planarisation de la ou les faces pourvues desdits réseaux suivie d'une étape de mise en place d'une couche de liaison sur l'une au moins des faces, destinées à être accolées et enfin d'une étape de 15 solidarisation des faces en question.

Ces mêmes étapes sont applicables, 20 lorsqu'il s'agit d'assembler deux modules de base dont l'une au moins des faces à accolter est pourvue d'un réseau de connexions anodiques et/ou cathodiques et/ou de distribution des réactifs.

L'étape de masquage consiste, comme son nom l'indique, à masquer les réseaux de connexions 25 électriques et les réseaux de distribution des réactifs, afin d'éviter les problèmes de courts-circuits lors de l'accolement des deux faces et les problèmes de fuite de réactifs.

Cette étape est, par exemple, assurée par 30 la mise en place d'une couche étanche et isolante.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

24

L'étape de planarisation consiste à rendre planes les surfaces des faces pourvues de réseaux destinées à l'accrolement, par exemple par mise en place d'une couche planarisante ou par un procédé mécanique tel que le polissage. Cette étape de planarisation est nécessaire, pour éviter tout problème de discontinuité de surfaces lors de l'assemblage des modules.

On mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention consiste à réaliser l'étape de masquage, de planarisation et de mise en place d'une couche de liaison par mise en place d'une seule couche, qui est, par exemple, soit une couche de constitution identique à la membrane, constituée par exemple par du Nafion®, soit une couche en matériau inorganique tel qu'un matériau choisi parmi l'oxyde de silicium, le nitrure de silicium ou encore une multicouche constituée de ces différents matériaux.

La figure 3 illustre une vue en coupe d'une pile résultant de l'accrolement de deux niveaux de cavités, obtenu selon un mode particulier de réalisation de l'invention.

Les trous 14 pratiqués au niveau de ces différents modules de base sont de forme tronconique, ce qui correspond à une géométrie de trous conforme à la présente invention.

On distingue, sur la surface latérale 14a de chaque trou 14 la superposition de couches, à savoir une première couche d'électrode 15, une couche de membrane 16 et une seconde couche d'électrode 17.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

25

Une couche 18, correspondant à une couche de liaison étanche, assure l'étanchéité entre deux modules de base 19 adjacents, constituant, ainsi, par leur assemblage un niveau de cavités 20. Dans cette 5 configuration, obtenue selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la couche 18 est de constitution identique à la couche de membrane 16. On note, que selon ce mode particulier de réalisation, l'assemblage de deux modules de base 19, pour accéder à 10 un niveau de cavités 20, consiste à assembler deux faces dénudées de réseaux.

Une couche unique 21, assurant à la fois l'adhérence, l'étanchéité, l'isolation et la planarisierung assurent l'assemblage entre deux niveaux 15 de cavités 20. Selon cette configuration, obtenue selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la couche unique 21 est de constitution identique à la couche de membrane 16.

Les cellules des deux niveaux de cavités 20 sont reliées électriquement entre elles par l'intermédiaire de réseaux de connexions électriques 22, 23 en série.

L'assemblage de deux modules de base, pour 25 former un niveau de cavités, ainsi que de deux niveaux de cavités peut s'envisager de différentes façons.

Ainsi, les figures 4A, 4B et 4C illustrent différentes vues en coupe de différents modes d'assemblage de 4 modules de base. Selon ces modes de 30 réalisation particuliers, chacun des modules de base

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

26

comprend une pluralité de trous, lesdits trous présentant une forme tronconique.

Selon la figure 4A, chacun des deux niveaux de cavités 25 résulte de l'assemblage de deux modules de base 24 notamment par mise en regard des trous 26 par leurs bases 27 (représentées en trait plein sur la figure) lesdits niveaux étant ensuite assemblés par mise en regard des cavités ainsi constituées par leurs sommets 28 (représentés en trait plein sur la figure).

Selon la figure 4B, chacun des niveaux de cavités 25 résulte de l'assemblage de deux modules 24 notamment par mise en regard des trous 26 par leurs sommets 28, lesdits niveaux étant ensuite assemblés notamment par mise en regard des cavités ainsi constituées par leurs bases 27.

Enfin, selon la figure 4C, chacun des niveaux de cavités 25 résulte de l'assemblage de deux modules de base 24 par mise en regard des trous 26 base 27 contre sommet 28 lesdits niveaux étant ensuite assemblés par mise en regard des cavités ainsi formées base 27 contre sommet 28. Ces différentes variantes d'assemblage contribuent à créer des cavités complexes, siège de cellules élémentaires constitutives de la pile à combustible, de surface interne importante par rapport à la surface des sections d'orifice des cavités résultantes. Ainsi, l'on obtient une surface active élevée par rapport à la surface apparente de l'ensemble ainsi formé.

30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

27

L'invention va maintenant être décrite en référence à l'exemple suivant illustratif et non limitatif.

5 Exemple

L'objectif est de développer une surface active de 350 cm^2 pour une surface apparente de 25 cm^2 et une énergie de 10 Wh.

10 Pour ce faire, le support est une plaque de silicium monocristallin d'épaisseur 400 micromètres, de surface apparente 25 cm^2 , sur laquelle est gravé un réseau de trous. Les trous sont réalisés par gravure plasma et présentent une section carrée de 100 micromètres de côté, une surface d'ouverture de 56 %, la surface d'ouverture correspondant au rapport entre la surface creuse et la surface totale et un facteur de réduction de 80 % entre la surface d'entrée et de sortie des trous. De ce fait, la surface développée est 20 7 fois plus grande que la surface apparente. Sont déposés sur les flancs des trous successivement les couches minces nécessaires à la réalisation d'une pile à combustible, à savoir :

25 - une anode comportant, dans le cadre de cet exemple, un collecteur de courant et une couche de catalyseur déposée par pulvérisation d'une encre active ;
30 - une fine membrane d'électrolyte, sous forme d'une couche mince de NAFION®, déposée par trempage ;

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

28

- une couche de catalyseur déposée sur la membrane pour activer la réaction au niveau de la cathode, suivie d'un dépôt métallique, destiné à assurer la collecte du courant électrique au niveau de la cathode.

5 Les réseaux de connexions anodiques et cathodiques sont réalisés, selon cet exemple, sur une des faces du support, par des techniques de photolithographie avec des résines photosensibles et des 10 films secs photosensibles et le réseau de distribution des réactifs par gravure des canaux. On obtient à l'issue de ces étapes un module de base.

15 L'assemblage de deux modules de base est réalisé par l'intermédiaire de couches de NAFION®, collées après traitement thermique à une température supérieure à la température de transition vitreuse. On obtient de cette manière un niveau de cavités.

20 L'assemblage de plusieurs niveaux de cavité est assuré par une couche en silice et finalisé par une étape de collage moléculaire.

Notons que le positionnement précis des 25 modules ou des niveaux de cavités destinés à être assemblés est effectué à l'aide d'une machine de positionnement double face.

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

29

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, ladite pile comportant un ensemble de cellules élémentaires connectées électriquement entre elles, chaque cellule élémentaire comprenant au moins trois couches, c'est-à-dire une couche de membrane placée entre une première couche d'électrode et une seconde couche d'électrode, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :
 - 10 - une étape de réalisation d'une pluralité de trous (1,10) sur au moins deux supports (9), chaque trou débouchant, de part et d'autre de deux faces opposées (9a, 9b) de chaque support, par une première section d'orifice (1a) et une seconde section d'orifice (1b) et chaque trou présentant une surface latérale (1c);
 - 15 - une étape de réalisation de cellules élémentaires sur la surface latérale (1c) de chacun desdits trous;
 - 20 - une étape de réalisation, sur l'une au moins desdites faces opposées de chaque support, d'un réseau de connexions électriques (11,12), et d'un réseau de distribution de réactifs, lesdits réseaux reliant les cellules élémentaires entre elles, l'ensemble formé d'un support, des cellules élémentaires et desdits réseaux constituant un module de base (9');
 - 25 - une étape d'assemblage d'au moins deux modules de base (9'), de sorte que les cellules élémentaires de chaque module de base soient placées en regard
- 30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

30

avec les cellules élémentaires du (des) module(s) de base adjacent(s),

le⁵dit procédé étant caractérisé en ce que, lors de l'étape de réalisation de la pluralité de trous, chaque trou est réalisé de telle sorte qu'au moins l'une desdites première ou seconde section d'orifice (1a, 1b) de chaque trou présente une surface inférieure à la surface d'au moins une section dudit trou prise dans une plan parallèle auxdites faces opposées et en ce que, pour chaque trou, la première ou seconde section d'orifice présente une surface inférieure à la surface de l'autre section d'orifice.

2. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce que les trous sont sensiblement tronconiques.

3. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce que les trous ont sensiblement une forme de pyramide tronquée.

4. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, selon l'une quelconque des revendications 25 1 à 3, caractérisé en ce que chaque trou pratiqué dans chaque support présente une première section d'orifice et une seconde section d'orifice de surfaces inférieures à la surface latérale dudit trou.

30 5. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, selon l'une quelconque des revendications

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

31

1 à 4, caractérisé en ce que les trous, réalisés dans chaque support, sont effectués par gravure.

5 6. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, selon la revendication 1 à 4, caractérisé en ce que les trous, réalisés dans chaque support, sont effectués par ablation laser.

10 7. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support est constitué d'un matériau choisi dans un groupe constitué par le silicium, tel que le silicium poreux, le graphite, les céramiques, les polymères.

15

20 8. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réalisation des cellules élémentaires s'effectue par dépôt successif, sur la surface latérale de chacun desdits trous, d'au moins trois couches, pour constituer la première couche d'électrode, la couche de membrane, la seconde couche d'électrode.

25

9. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 8, caractérisé en ce que la réalisation des cellules élémentaires comprend en outre le dépôt de collecteurs de courant au niveau de chaque couche d'électrode.

30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

32

10. Procédé de fabrication d'une pile à combustible, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'assemblage de deux modules de base, lorsque cet assemblage met en regard deux faces dénudées des réseaux définis dans la revendication 1, comprend successivement les étapes suivantes :

10 - une étape de mise en place, sur au moins l'une desdites faces dénudées de réseaux, d'une couche de liaison (13); et

15 - une étape de solidarisation des modules de base, au niveau desdites faces.

15 11. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'assemblage d'au moins deux modulés de bases, mettant en regard des faces, dont au moins l'une est pourvue d'un réseau de connexions électriques et/ou de distribution des réactifs, comprend successivement les étapes suivantes :

20 - une étape de masquage de la ou les faces pourvues du ou desdits réseaux par une couche étanche et isolante;

25 - une étape de planarisation de la ou les faces pourvues du ou desdits réseaux;

- une étape de mise en place d'une couche de liaison sur l'une au moins des faces à assembler;

- une étape de solidarisation desdites faces à assembler desdits modules de base.

30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

33

12. Procédé de fabrication selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que la couche de liaison (13) est une couche de constitution identique à la couche de membrane ou une couche en un 5 matériau choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de silicium ou le nitrure de silicium.

13. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 10 ou 11, 10 caractérisé en ce que la couche de liaison correspond à un adhésif choisi parmi les époxydes, les polyimides, les silicones, les polymères acryliques.

14. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 15 10 à 13, caractérisé en ce que l'étape de solidarisation s'effectue par serrage.

15. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 20 10 à 13, caractérisé en ce que l'étape de solidarisation s'effectue par adhésion moléculaire.

16. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 25 10 à 13, caractérisé en ce que l'étape de solidarisation s'effectue par collage.

17. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 11, caractérisé en que l'étape de masquage, l'étape de planarisation, 30

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

34

l'étape de mise en place de la couche de liaison sont effectuées simultanément par mise en place d'une couche unique.

5 18. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche unique est de constitution identique à la couche de membrane.

10 19. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche unique est en un matériau choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de silicium et le nitruire de silicium.

15 20. Pile à combustible susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

WO 03/043117

1 / 3

PCT/FR02/03924

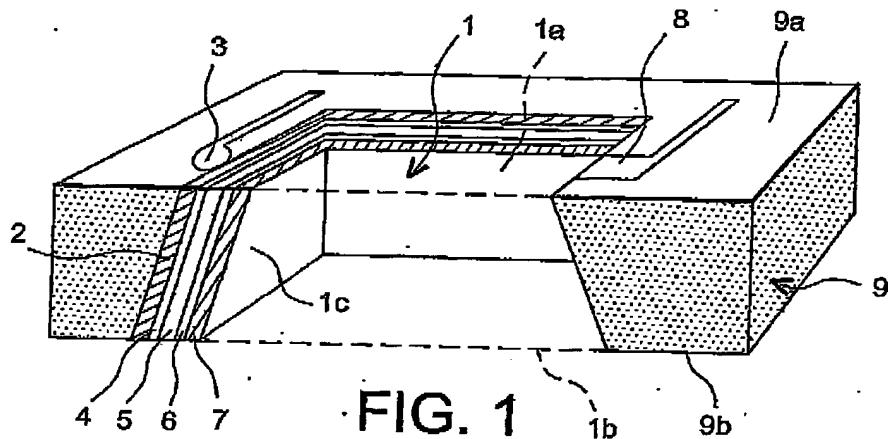
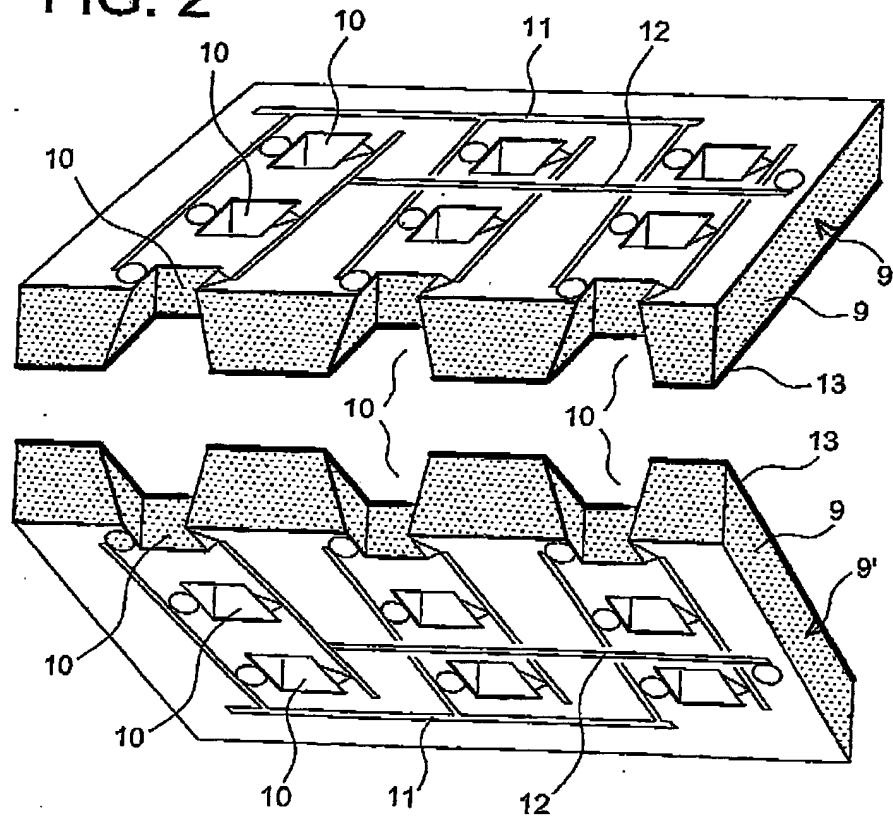


FIG. 2



WO 03/043117

PCT/FR02/03924

2 / 3

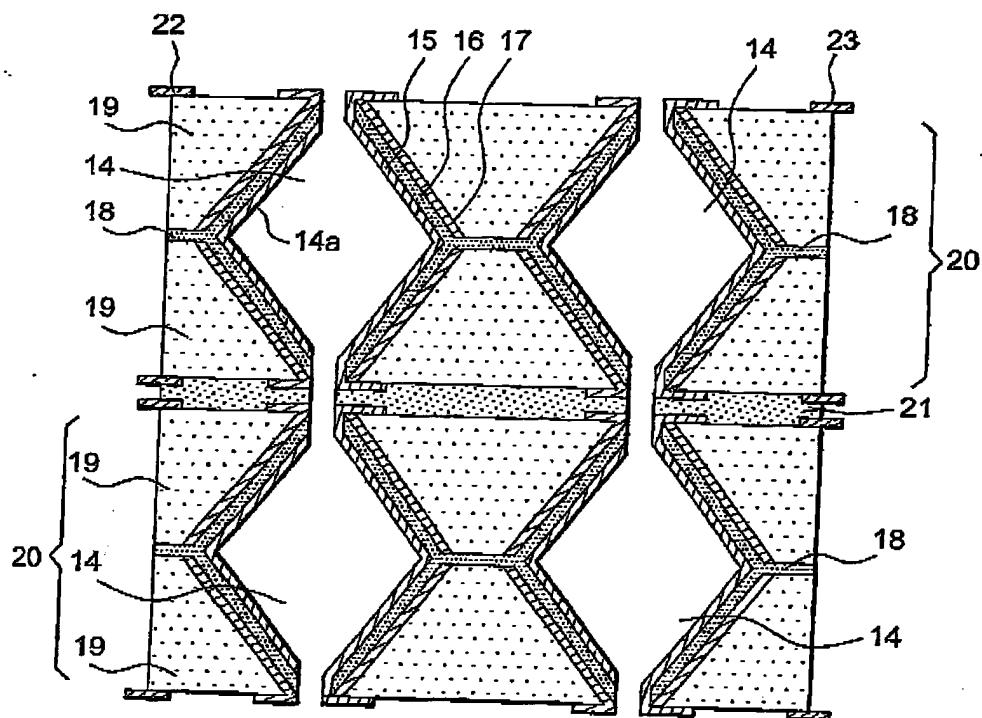
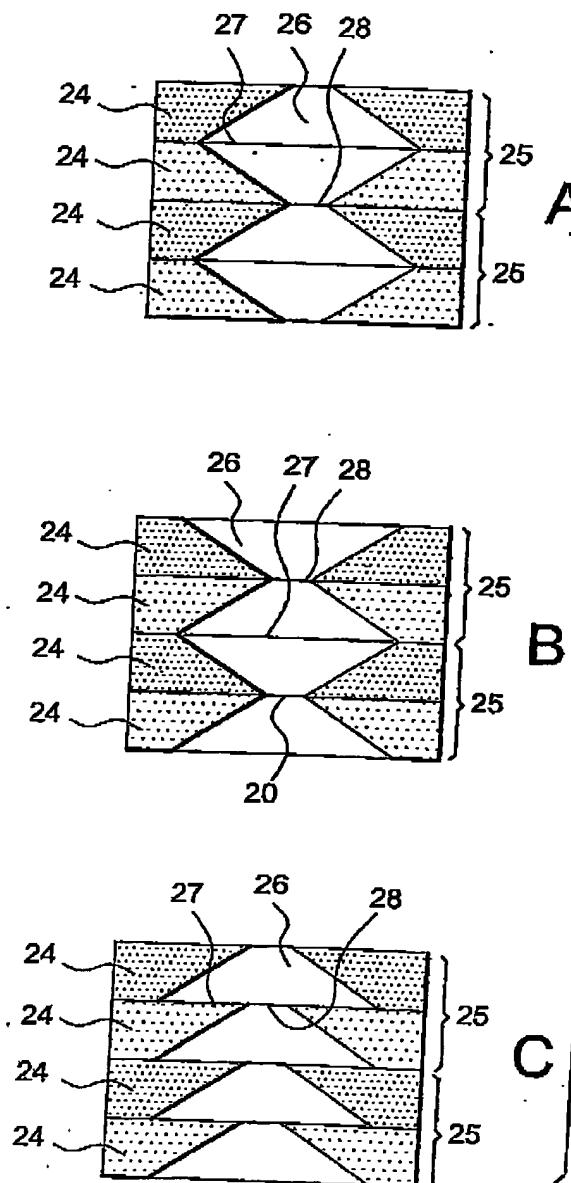


FIG. 3

WO 03/043117

PCT/FR02/03924

3 / 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.